

116. C. Böttinger: Ueber Schwefelverbindungen der Brenztraubensäure.

(Vorläufige Mittheilung aus dem chem. Institut zu Bonn.)

(Eingegangen am 14. März.)

Im Verlaufe meiner Untersuchung, die Bildungsweise der Brenzweinsäure, Uvinsäure und Uvitinsäure aus Brenztraubensäure zu erforschen, worüber ich in einer späteren Mittheilung berichten werde, machte ich die Beobachtung, dass bei der Zersetzung brenztraubensaurer Salze mit Schwefelwasserstoff unter Anderem schwefelhaltige Körper in allerdings kleiner Menge entstehen. Da mir diese Bildungsweise interessant erschien, glaubte ich es nicht versäumen zu dürfen, sie zu verfolgen.

Stellt man mit Hilfe von in Wasser suspendirtem Silberoxyd und Brenztraubensäure das auf diese Weise schön ausfallende Silbersalz dar und zersetzt dieses mit Schwefelwasserstoff, so beobachtet man bei nachherigem Filtriren der lauwarmen Flüssigkeit, die Ausscheidung eines weissen Salzes im Filtrat. Sammelt man dasselbe und erwärmt es mit Wasser, so zersetzt es sich unter Abspaltung von Schwefelsilber. Beim Abdampfen des Filtrates auf dem Wasserbade oder beim Abdestilliren desselben, um überschüssige Brenztraubensäure zu entfernen, scheidet sich gleichfalls viel Schwefelsilber aus. Hat man die überschüssige Flüssigkeit und Brenztraubensäure auf die eine oder andere Weise entfernt, so resultirt ein Syrup, welcher wesentlich ein Gemenge von einer nicht flüchtigen, schwefelfreien Substanz (nach Untersuchung wahrscheinlich Dibrenztraubensäure) und einem schwefelhaltigem Körper ist. Da das Bleisalz der letztern Säure sehr leicht in Wasser löslich ist, so gelangt die Trennung derselben durch Fällen mit neutralem essigsauren Blei. Die Lösung wurde mit Schwefelsäure zersetzt, vom schwefelsaurem Blei abfiltrirt und das Filtrat mit Aether ausgeschüttelt. Der Körper ist in Aether ziemlich schwer löslich. Nach dem Verdunsten des Lösungsmittel blieb ein Syrup, welcher nach einiger Zeit vollkommen erstarrte. Die abgepresste Masse wurde mit wenig kaltem Wasser behandelt. Es blieb ein weisser, pulveriger Körper zurück, welcher in heissem Wasser leicht löslich, beim Erkalten der Flüssigkeit in kleinen Prismen krystallisirt. In reinem Zustand schmilzt der Körper bei 141° . Es war mir bei den kleinen, bis jetzt zu Gebote stehenden Mengen nicht möglich, Eingehenderes über die Natur dieses Körpers zu erfahren. Eine Analyse führte zu folgenden Zahlen: $C = 33.37 \text{ pCt.}$, $H = 4.86 \text{ pCt.}$, $S = 31.93 \text{ pCt.}$, woraus sich mit ziemlicher Annäherung die Formel $C_3 H_4 SO_2$ berechnen lässt.

Die Wahrscheinlichkeit war gross, dass ein Körper dieser Zusammensetzung direkt aus Brenztraubensäure und Schwefelwasserstoff erhalten werden könne. Leitet man dieses Reagenz in reine, nicht

verdünnte Säure, so scheidet sich nach einiger Zeit ein weisser Körper aus, dessen Menge sich allmählig so vermehrt, dass die ganze Flüssigkeit in einen härtlichen Brei umgewandelt wird. Um die Einwirkung möglichst durchgreifend zu machen, wurde die Masse von Zeit zu Zeit umgerührt.

Eigenthümlicher Weise zerfällt jedoch der gebildete weisse Körper bei Behandlung mit Wasser, ja schon beim längeren Stehen in der nicht mit Wasser verdünnten Flüssigkeit, er löst sich vollkommen und leicht auf und scheidet sich beim längeren Stehen nicht wieder ab. Concentrirt man die mit Wasser verdünnte Flüssigkeit auf dem Wasserbade, so entweicht Brenztraubensäure, ausserdem macht sich in untergeordneter Weise der Geruch nach H_2S geltend. Um die Zusammensetzung des direkt ausgeschiedenen, weissen Körpers zu erfahren, benutzte ich seine Eigenschaft in kaltem Aether schwer löslich zu sein, zur Reinigung. Derselbe wurde auf ein Filter gegeben, mit Aether gewaschen, durch Ausbreiten auf einem porösen Teller getrocknet und in den Exsiccator gebracht. Bei der Analyse wurden folgende Zahlen erhalten:

C = 37.19 pCt.	H = 4.08 pCt.	S = 16.49 pCt.
C = 37.50 -	H = 4.39 -	—
C = verloren	H = 4.37 -	—

woraus sich die Formel $C_6 H_8 SO_5 = C_3 H_4 O_3 + C_3 H_4 O_2 S$ berechnet.

Dieser Körper beginnt bei 87° unter Zersetzung zu schmelzen. Erwärmt man ihn, so schmilzt er zu einer vorübergehend röthlich-violetten Masse und es macht sich der stechende Geruch nach Brenztraubensäure geltend. Eine in kaltem Wasser ziemlich schwer lösliche Substanz, wahrscheinlich die oben beschriebene, bleibt zurück.

Da durch eingetretene Ferien die Arbeiten für längere Zeit unterbrochen sind, so muss ich mich einstweilen mit diesen dürftigen Angaben begnügen.

Bonn, 12. Februar 1876.

117. Alexis Brückner: Oxydation des Isoxylols (aus Steinkohlentheeröl) durch verdünnte Salpetersäure zu Metatoluylsäure.

(Eingegangen am 15. März.)

Käufliches Xylol (aus Steinkohlentheeröl) vom Siedepunkt 138 bis 141° wurde zunächst mit verdünnter Salpetersäure (1 Vol. Salpetersäure, 3 Vol. Wasser) längere Zeit im Kolben mit Steigrohr